I.

Ueber die

Oxydationsprodukte reiner Palmitinsäure durch Salpetersäure.

II.

Darstellung der Adipinsäure auf elektrosynthetischem Wege.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Willy Loebell

aus Moskau.

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1896.

I.

Ueber die

Oxydationsprodukte reiner Palmitinsäure durch Salpetersäure.

II.

Darstellung der Adipinsäure auf elektrosynthetischem Wege.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Willy Loebell
aus Moskau.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1896.

Von der Fakultät angenommen den 29. Juli 1896.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0213

Die nachstehenden Untersuchungen wurden in dem von Herrn Professor Dr. Hell geleiteten Laboratorium der technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Mit Freude ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Hell für das meinen Arbeiten zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ut desint vires, tamen
est laudanda voluntas.

Ueber die Oxydationsprodukte reiner Palmitinsäure durch Salpetersäure.

Einleitung.

Die ersten der Beachtung werten Angaben über die Oxydationsprodukte der Fette, welche bei der Behandlung letzterer mittelst konzentrierter Salpetersäure sich bilden, stammen von Laurent [1]) 1838. Und zwar unterwarf er die Oelsäure der Oxydation. Von den dabei entstehenden Produkten ungefähr 20 an der Zahl, gelang es ihm, nach vieler Mühe 6 eigentümliche Säuren zu trennen, in deren chemischem wie physikalischem Verhalten er grosse Aehnlichkeit fand.

Laurent zählt unter seinen neuen Säuren folgende auf: Korksäure, welche in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Dann Pimelinsäure in körnig-krystallinischem Zustande mit dem Schmelzpunkt 114°. Ferner Adipinsäure in höckerigen und rundlichen Körnchen mit dem Schmelzpunkt 130°. Weiter Lipinsäure und Azelainsäure, von der angegeben ist, dass sie schmelzbarer als die Korksäure sei und zu einer undurchsichtigen Masse mit mattem Bruch erstarre. Nähere chemische und physikalische Daten über Lipinsäure und eine andere flüssig-ölartige Säure, von Laurent Azoleinsäure genannt, fehlen.

Laurent bezweifelte die Reinheit und Einheitlichkeit der gefundenen Säuren selbst, da seine Trennungsmethode, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Säuren in Wasser und Alkohol beruhte, nur eine unvollständige sein konnte.

Von Liebig dazu aufgemuntert, unterzog Bromeis [2]) 1840 den nämlichen Oxydationsprozess einem sorgfältigen Studium. Unter den Oxydationsprodukten der Oelsäure wies er die in der ersten

1) Ann. de Chim. et Phys. 66, 154. Ann. d. Chem. und Pharm. 28, 257.
2) Ann. d. Chem. und Pharm. 35, 87.

Periode der Einwirkung der Salpetersäure auftretende Margarinsäure nach. Ferner nach vollendetem Prozess Korksäure, die bei 120° schmolz und zu einer aus lauter feinen Nadeln bestehenden Masse erstarrte. Pimelinsäure mit einem Schmelzpunkt bei 134° ein Haufwerk von kleinen weissen Körnern darstellend. Er beschreibt weiter Adipinsäure bei 145° schmelzend, ebenfalls Gruppen einzelner Körner bildend und in schönen Krystallen sublimierend. Dann fand er Lipinsäure, die er jedoch der geringen Mengen wegen nicht näher untersuchen konnte. Schliesslich erhielt er noch Oenanthylsäure und Azoleïnsäure.

In der Folge oxydierte Bromeis, um Vergleiche anstellen zu können, rohe Stearinsäure mit Salpetersäure, und wies unter den Einwirkungsprodukten folgende Säuren nach: Margarinsäure mit dem Schmelzpunkt 60,5°, Korksäure bei 120° schmelzend und Bernsteinsäure mit dem Schmelzpunkt 170—175°, von der er angiebt, dass sie zu einer halbdurchsichtigen, strahlig-krystallinischen Masse erstarre.

Die von Laurent und Bromeis gemachten Angaben decken sich nicht, und wer schon einmal mit der Trennung von Fettsäuren beschäftigt war, wird dies leicht verstehen. Nichtsdestoweniger sind die Arbeiten beider Forscher wegweisend gewesen, und haben zu neuen Untersuchungen angespornt.

Der Uebersichtlichkeit wegen mögen die bis dahin gefundenen Resultate nebeneinander stehen:

	Laurent	Bromeis
Korksäure	krystallisiert.	120°
Pimelinsäure	114° körnig-krystallinisch.	134° seidenglänz. federart. Kryst.
Adipinsäure	130° rundlich-höckerige Körnchen.	145° kryst.
Lipinsäure	chem. u. phys. Angaben fehlen.	nicht untersucht.
Azelaïnsäure	undurchs. Masse.	—
Azoleïnsäure	chem. u. phys. Angaben fehlen.	nicht untersucht.
Margarinsäure	—	60° weiss kryst. spröde.
Oenanthsäure	ist nicht näher untersucht.	
Bernsteinsäure		170—175°.

Nach Laurent bildete sich auch Oenanthsäure. Bromeis[1]) wies jedoch nach, dass die von Laurent für önanthylsaures Aethyl-

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. 37, 299.

oxyd gehaltene Verbindung nur ein Gemenge von azoleinsaurem Aethyloxyd mit Aether war, welches dem Oenanthyläther ähnlich riecht. Wir können den Angaben beider Forscher über Schmelzpunkt Krystallform u. s. w. entnehmen, dass sie keine reinen, einheitlichen Körper vor sich hatten, sondern Gemenge zweibasischer Säuren, deren chemisch reine Isolierung ihnen bei ihrem primitiven Trennungsverfahren unmöglich gelingen konnte.

Ebensowenig gelang es Wirz [1]), obgleich er zur Trennung der einzelnen Säuren die partielle Fällung anwandte — Dale und Schorlemmer wandten später die fraktionierte Fällung der in Ammoniak gelösten Säuren durch Chlorcalcium an — reine Produkte zu erhalten. Er bekam neben den schon von Laurent gewonnenen Säuren eine neue, welche er Lepargylsäure benannte, und welcher er die Formel $C_{18}H_{16}O_8$ gab (C = 6, O = 8 gerechnet). Arppe wies in der Folge nach, dass Wirz nur Bernsteinsäure und Pimelinsäure in reinem Zustande isoliert hatte. Alles andere Gefundene aber meist Gemenge von Säuren gewesen seien.

Aus dem Jahre 1844 liegt eine Arbeit von Sacc vor. Er beschreibt die Pimelinsäure, welche er mit Oxalsäure und Korksäure unter den Oxydationsprodukten des Leinöls fand [2]). Nähere Angaben über Eigenschaften u. s. w. fehlen. Doch behauptet Sacc, dass seine Pimelinsäure mit der von Laurent angegebenen identisch und ein sekundär gebildetes Produkt sei, entstanden durch eine Umwandlung der Korksäure bei Gegenwart von Bernsteinsäure, unter dem Einfluss von konzentrierter Salpetersäure.

Sacc giebt seiner Pimelinsäure die Formel $C_7H_5O_3 + HO$.

1842 behandelte Ronalds [3]) weisses Wachs mit starker Salpetersäure und erhielt neben Bernsteinsäure ein flüchtiges, ranzig riechendes Oel in sehr geringer Menge. Er untersuchte es leider nicht näher.

Im selben Jahre digerierte Stahmer [4]) japanisches Wachs mit Salpetersäure und erhielt besonders Bernsteinsäure.

Deschamps [5]) studierte die Oxydationsprodukte des gelben Wachses. Die Ausbeute bestand aus Korksäure, Azoleinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure. Daneben bildete

1) Centralblatt 1858, 248.
2) Ann. der Chem. u. Pharm. 51, 213.
3) A. d. Chem. u. Pharm. 43, 356—358.
4) A. d. Chem. u. Pharm. 43, 335—349.
5) J. de Pharm. 1843, 205.

sich Buttersäure und andere flüchtige Säuren entstanden in geringen Mengen.

Mit den Einwirkungsprodukten des Wallraths beschäftigten sich Smith[1]) und Radcliff[2]).

Smith konnte nur eine Säure isolieren, welche er für Adipinsäure ansieht, da sie, abgesehen von einer Differenz von 2 Wasserstoffatomen, mit der von Bromeis seiner Zeit gefundenen Adipinsäure übereinstimmen würde.

Radcliff erhielt aus den Salpetersäure- Einwirkungsprodukten des Wallrathes Bernsteinsäure, welche schon früher Chevreul bei der gleichen Untersuchung gefunden hatte. Pimelinsäure und eine angenehm riechende, ölige, flüchtige Säure, welche er identisch mit der von Tilley[3]) beschriebenen Oenanthylsäure hielt. Tilley hinwiederum glaubte seine Oenanthylsäure sei derselbe Körper wie Laurents Azoleinsäure.

Radcliff stellte ausserdem eine Hypothese über den Verlauf der Oxydation des Wallraths auf. Er meint, dass sich zuerst Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ bilde, welche dann durch Aufnahme von Sauerstoff in Adipinsäurehydrat $C_{14}H_{24}O_{10}$ übergeht, wodurch sich zugleich Smith's Resultate erklären würden. Zwei Atome Adipinsäure zusammen mit 11 Atomen Sauerstoff geben aber 7 Atome Bernsteinsäurehydrat und 1 Atom Wasser.

Von Gerhardt[4]) findet sich aus dem Jahre 1845 eine Abhandlung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Bienenwachs. Das Resultat bestand in der Auffindung von Azoleinsäure (die Oenanthylsäure Laurents) dann Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure. Er glaubt den Beweis erbracht zu haben, dass die Oxydationsprodukte des Wachses dieselben seien, welche man von den Fetten erhält.

1846 kochte Malaguti[5]) Schweinefett mit Salpetersäure und erhielt eine Säure vom Schmelzpunkt 130°, welche sich bei der Analyse als Adipinsäure herausstellte. Er empfiehlt die Oxydation von Schweinefett als bequeme Darstellung von grösseren Mengen Adipinsäure.

Redtenbacher[6]) war der erste, welcher (1847) die flüch-

1) Centralblatt 1842, 632. Ann. d. Chem. u. Pharm. 42, 252.
2) A. d. Chem. u. Pharm. 43, 349.
3) A. d. Chem. u. Pharm. 39, 166—168.
4) A. de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XV. 236—249.
5) A. de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XVI. p. 84—85.
6) A. der Chem. u. Pharm. 59, 41—57.

tigen Oxydationsprodukte der Oelsäure näher studierte und bei der Ausführung seiner Versuche Essigsäure, Metacetonssäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure, Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure und Caprinsäure fand. Ausserdem erhielt er Korksäure und Pimelinsäure. Er macht auch auf ein schweres nicht flüchtiges Oel aufmerksam, das bei fast allen Oxydationen zurückbleibt, welches in neuerer Zeit von einigen Forschern wiederholt untersucht wurde, leider jedoch sich als sehr unerquicklicher Körper herausstellte.

1849 veröffentlichte Schlieper [1]) eine Arbeit, welche das Resultat ergab, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren nur Brenzweinsäure als einziges Oxydationsprodukt entstehe. Da vorher Carlet [2]) beobachtet hatte, dass die Fettsäure durch Salpetersäure einzig in Bernsteinsäure umgewandelt werde, wurde Arppe [3]) durch den Widerspruch in den Resultaten der beiden genannten Untersuchenden stutzig gemacht, und unternahm alsbald seine klassischen, Licht in die Sache bringenden Studien über die Oxydationsprodukte der höheren Oel- und Fettsäuren. Er dachte eine sichere Methode zur Trennung der Dicarbonsäuren aus, und wandte diese so verständnisvoll an, dass er die einzelnen Säuren völlig chemisch rein isolieren konnte.

Zunächst bewies Arppe die Unrichtigkeit der Carlet'schen und Schlieper'schen Behauptungen an der Hand der Oxydation von Sebacinsäure mit Salpetersäure. Er zeigte, dass die Sebacinsäure weder in Brenzweinsäure, noch in Bernsteinsäure allein, sondern unzweifelhaft in Bernsteinsäure und Adipinsäure gespalten werde.

Arppe zeigte ferner, dass die von Laurent 1837 bei der Oxydation der Oelsäure durch Salpetersäure erhaltene Azelainsäure identisch sei, einerseits mit der von Wirz [4]) durch Oxydation der fetten Säuren des Kokosöl gewonnenen Lepargylsäure von der Formel $C_{18}H_{16}O_8$, andererseits mit der von Buckton [5]) durch Oxydation des Chinawachses dargestellten Anchoinsäure, von welch' letzterer selbst er schon annahm, sie könne Lepargylsäure sein, ebenso wies Arppe nach, dass die Namen Oxypyrolsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, die gleiche Säure bezeichnen.

Es entstehen also bei der Oxydation fetter Körper Oxalsäure,

1) A. d. Chem. u. Pharm. 70, 121.
2) J. pr. Chem. (1) 60, 181.
3) An. der Chem. u. Pharm. 95, 242.
4) Centralblatt 1858. 248.
5) Centralblatt 1858. 784. Chem. Gaz. 1858. p. 301—303.

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, ausserdem noch korrespondierende flüchtige Produkte.

Hell und seine Schüler erweiterten nach verschiedenen Richtungen hin die Untersuchungen Arppe's. Die noch vorhandenen Lücken bis zur Sebacinsäure wurden zum Teil ausgefüllt durch das Auffinden einer noch nicht bekannten Pimelinsäure von Gantter und Hell[1]) in den syrupförmigen Mutterlaugen der Oxydationsprodukte des Ricinusöles.

Ferner fand Eberle[2]) unter den Oxydationsprodukten des Leberthrans die Brassylsäure, so dass also im Ganzen durch die Oxydation der Fette mit Salpetersäure bis jetzt acht homologe zweibasische Säuren erhalten wurden.

Von einbasischen Säuren konnten bis jetzt sämtliche entsprechende Homologen von der Essigsäure bis zur Caprinsäure bei der Oxydation der Fette erhalten werden.

Wahlforss[3]) Hell und Kitrosky[4]), ebenso Eberle[5]) beobachteten das interessante Auftreten der korrespondierenden Nitrile.

Das sind die hauptsächlichsten Resultate bezüglich der Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf die Fette und dahingehörige Körper.

Arppe[6]) schreibt: „Wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass alle Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ von n = 10 bis n = 2 wirklich existieren, vielleicht auch als Oxydationsprodukte der Fette auftreten, so folgt daraus doch nicht, dass sie sämtlich von einer und derselben Säure ihren Ursprung nehmen müssen. Es wird deshalb nötig sein, um die Reihe zu kompletieren, die Oxydationsprodukte der verschiedensten fetten Säuren genauer als es bis jetzt geschehen ist, zu durchforschen."

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers Herrn Professor Dr. Carl Hell unternahm ich es nun die Oxydationsprodukte reiner Palmitinsäure, welche bei der Behandlung dieser mit konzentrierter Salpetersäure sich bilden, näher zu untersuchen.

Meine Aufgabe bestand daher zunächst darin, grössere Mengen reiner Palmitinsäure herzustellen.

---

1) Berl. Ber. XVII. 2212.
2) Inauguraldissertation. Bern 1893.
3) Ber. XXIII. Ref. 404.
4) B. XXIV. 979.
5) Inauguraldissertation Bern 1893.
6) Ann. d. Chem. u. Pharm. 122, 101.

Darstellung der Palmitinsäure.

Die Gewinnung der Säure fand nach dem von F. Krafft und Schmidlin [1]) angegebenen Verfahren mit einigen geringen Abweichungen, die sich bei der Verarbeitung grösserer Massen als notwendig erwiesen, aus „japanischem Wachs“ statt.

1,5 kg des käuflichen Wachses wurden geschmolzen und in eine Lösung von 600 gr Natronhydrat in 600 gr Wasser, welche ebenfalls auf dem Wasserbade erhitzt worden waren, in dünnem Strahle unter sorgfältigem Umrühren gegossen. Augenblicklich fand eine vollständige Verseifung des Wachses statt, denn eine Durchschnittsprobe des Verseifungsproduktes löste sich klar im Wasser. — Mit einem Teil der Seife wurde folgender Nebenversuch unternommen: Die sorgfältig getrocknete und mit Glasstückchen gemengte Seife wurde längere Zeit im Soxlethextraktionsapparat mit Petroläther behandelt, um eventuell in der Seife enthaltene höhere Alkohole zu gewinnen. Das Resultat war jedoch negativ. —

Nach Zusatz einer geringen Menge Wasser, wurde der grobkörnige, bräunlich gefärbte Brei auf dem Wasserbade geschmolzen und mit heisser konzentrierter Salzsäure zersetzt. Beim Erkalten schied sich nun ein dunkelgelb gefärbter Kuchen von Palmitinsäure ab, welcher auf dem Wasserbade der Reinigung wegen mit Wasser unter häufigem Umrühren einigemale in einem hohen Becherglase umgeschmolzen wurde, bis sich nur noch eine schwach gelbe Färbung des krystallinisch erstarrenden Produktes zeigte. Der Schmelzpunkt desselben betrug 60° C. — Die Mutterlauge und die Waschwasser wurden nicht untersucht. — Die Säure wurde darauf der Destillation im luftverdünnten Raum aus einer rundbäuchigen Retorte bei 18 mm Druck und 220 bis 235° C. unterworfen.

Eine Retorte wurde deshalb zur Ausführung der Operation gewählt, da zu befürchten stand, dass bei einem Destillierkolben das enge Ansatzrohr durch die übergehenden, rasch erstarrenden Säuretropfen verstopft werden könne. —

Die bei höheren Temperaturen übergehenden Anteile von chokoladebrauner Färbung wurden bei Seite gestellt. Das zwischen 220—235° C. erhaltene Destillat bot sich dem Auge als gelblich weisse, strahlig-krystallinisch erstarrte Masse dar, die jedoch immer noch den Schmelzpunkt von 60° C. besass. Deshalb wurde sie noch-

1) Ber. 21. S, 2265.

mals der Destillation unterworfen. Da jedoch die Retorten bis auf die erste, welche nach vollendeter Destillation beim Zulassen von Luft, obgleich dies vorsichtig geschah, heftig explodierte, alle vom Luftdruck zusammengedrückt wurden, so war ich gezwungen, einen gewöhnlichen Fraktionskolben zu benützen. Dieser fasste ca. 500 ccm. Es wurden aus ihm je ca. 250 gr Säure destilliert und er hielt sämtliche folgenden Destillationen vortrefflich aus. Es wurden so 1,2 kg Palmitinsäure erhalten. Da aber der Schmelzpunkt infolge beigemengter öliger Zersetzungsprodukte, deren Bildung bei der Destillation grösserer Fettsäuremengen, wo hohe Siedepunkte leicht Ueberhitzung hervorrufen, sich nicht verhüten liess, immer noch nicht 60° C. überstieg, wurde zu folgendem Verfahren, das ein äusserst reines, allen Anforderungen genügendes Material vom Schmelzpunkt 62° C. lieferte, geschritten. Die Palmitinsäure wurde nämlich in ihren niedriger siedenden Aethylester, um auch diesen zu erhalten, verwandelt und so das einfachere Reinigungsverfahren durch Umkrystallisieren der Säure aus 75 prozentigem Weingeist umgangen.

Die Darstellung des Aethylesters wurde durch Estrifikation der Palmitinsäure nach der allgemein üblichen Methode ausgeführt, obgleich die elegantere, quantitative [1]) Gewinnung mittelst Schwefelsäure (66 %) nicht unbekannt war.

500 gr Palmitinsäure wurden in 500 gr absolutem Alkohol gelöst, und in die Lösung ein Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei machte sich nach kurzer Zeit eine beträchtliche Temperaturerhöhung bemerkbar. Allmählich schied sich der Ester als geschmolzene ölartige Masse auf der Oberfläche der Lösung ab. Er wurde nun in kaltes Wasser gegossen, sorgfältig gewaschen, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wurde, im Scheidetrichter möglichst vom Waschwasser getrennt und in flachen Schalen der Krystallisation überlassen. Nach 2 Tagen war dieser Prozess vollendet, und der Ester hatte sich fast vollständig vom Wasser befreit, das sich auf dem Grund der Schalen vorfand. Die letzten Spuren von Feuchtigkeit wurden durch längeres Umschmelzen auf dem Wasserbade ganz beseitigt; darauf wurde der Palmitinsäure-Aethylester der fraktionierten Destillation im Vacuum bei 20 mm Druck unterworfen, zu welcher Prozedur der im Anhang beschriebene und abgebildete Apparat diente.

1) Eberle, Inauguraldissertation 1893 Bern.

Hiebei konnten folgende Fraktionen aufgefangen werden:

Fr. I. 205—208° C.
Fr. II. 208—210° C.
Fr. III. 210—215° C.

Der Vorlauf von 200—205° C. und das in dem Destillierkolben Restierende, beides ganz geringe Mengen vorstellend, wurden unberücksichtigt gelassen. Die Fraktionen 1—3 wurden in flachen Schalen bei ca. 16—20° C. der Krystallisation überlassen, welche in der Zeit von 3 Tagen sich vollzog. Die Mutterlaugen wurden bei niederer Temperatur durch vorsichtiges Abpressen sorgfältig entfernt, und die schönen schneeweissen, sammetartig glänzenden Krystallmassen der einzelnen Fraktionen vereinigt, worauf dieselben geschmolzen, nochmals im Vacuum unter denselben Verhältnissen fraktioniert wurden.

Es resultierten folgende Fraktionen:

Fr. I. 205—207 } geringe Mengen
Fr. II. 207—208 }
Fr. III. 208—210.

Fraktion III stellte weitaus die Hauptmenge des Esters dar, derselbe war vollständig krystallklar mit etwas fettig brenzlichem Geruch, butterig-öligem Geschmack und schoss nach kurzer Zeit in flachen langen Nadeln an, wobei eine geringe Erwärmung und beträchtliche Ausdehnung der Krystallmasse sich nachweisen liess. Kleine Portionen geschmolzenen Esters in dünnwandigen Erlenmeyerkölbchen aufbewahrt, sprengen dieselben während der Destillation. Es wurde auch beobachtet, dass die Nadeln des Esters bei längerem Stehen an der Luft zu Pulver zerfielen und dabei ihr Volumen stark vergrösserten. Doch war dieses eigentümliche Verhalten nicht Regel, und änderte den Schmelzpunkt der Substanz nicht. Der Palmitinsäureäthylester besass den Schmelzpunkt von 24,2° C., den er auch nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol beibehielt. Er zeigt in hohem Masse die Eigenschaft der Ueberschmelzung.

Schad giebt an, dass bei der trockenen Destillation des Arachinäsäureäthylesters eine Spaltung in Aethylengas und freie Arachinsäure eintritt.

Da jedoch schon bei dem Aethylester der Stearinsäure ein Zerfall in Fettsäure und Aethylengas nicht mehr nachweisbar ist, wie Dieterle [1]) zeigte, so wurde auf eine Destillation unter gewöhn-

1) Inauguraldissertation Bern 1883.

lichem Druck des Palmitinsäureäthylesters verzichtet, da hier noch viel weniger ein Auftreten von Aethylengas zu erwarten war.

Aus dem vollständig reinen Aethylester wurde schliesslich durch Verseifen die reine bei 62° C. schmelzende Palmitinsäure gewonnen.

Oxydation der reinen Palmitinsäure.

Es wurden zunächst 250 gr der reinen erhaltenen Säure in einer Retorte von 3 L. Inhalt mit 1500 gr Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3 behandelt. Die Erwärmung der Retorte wurde so geregelt, dass die Salpetersäure nur sehr langsam in die mit fliessendem Wasser sorgfältig gekühlte Vorlage übergieng. Anfangs gieng die Reaktion kaum merklich von statten, dann bildeten sich rötliche Dämpfe und auf der Oberfläche der Lösung ein dünner rahmartiger Schaum, bis nach 45 Minuten eine lebhaftere Einwirkung der Salpetersäure auftrat, die mit heftigem Stossen und Abgabe brauner Dampfwolken, welche die Schleimhäute stark reizten verbunden war. Allmählich trat Ruhe ein, und der Prozess verlief sehr gleichmässig. Die Oxydation wurde 60 Stunden lang unterhalten, indem noch 100 gr Salpetersäure (1,3 spez. Gew.) zugegeben wurden. Dann wurde die Säure möglichst abdestilliert.

Um zu erfahren, wie sich die Oxydation in kleinerem Massstabe gestalten würde, wurden nebenbei in einer Retorte von 1,5 L. Inhalt, 125 gr Palmitinsäure mit 750 gr Salpetersäure, ebenfalls vom spezifischen Gewicht 1,3, oxydiert. Die Reaktion trat nach 30 Min. unter starkem Stossen, welches während des Prozesses anhielt, ein. Die Oxydation wurde ebenfalls unter Beobachtung gleicher Bedingungen während 60 Stunden fortgesetzt und indessen noch 50 gr Salpetersäure (1,3 sp. Gew.) hinzugefügt. Dann wurde der Prozess unterbrochen. In den Vorlagen hatte sich auf dem Destillat ein flüchtiges Oel abgeschieden, welches von jenem mittelst Scheidetrichter sorgsam getrennt wurde. Die Vorlage der grossen Retorte enthielt 4 ccm Oel, diejenige der kleineren 1 ccm. Die Oxydationsrückstände in den Retorten, wurden in diesen mit Wasser unter Durchleitung gespannten Wasserdampfes einigemale ausgekocht. Erstens, um die flüchtigen, ölförmigen Produkte möglichst vollständig zu erhalten, und zweitens um entstandene zweibasische Fettsäuren von einem schweren, nicht flüchtigen, gelblich gefärbten, sich während des Kochens im Wasser zu Boden setzenden Oel zu trennen. Im Destillat fanden sich auf der Oberfläche wieder flüchtige Oele,

welche mit dem Scheidetrichter abgetrennt wurden. In den rückständigen wässrigen Auszügen, welche vom schweren, nicht flüchtigen Oel getrennt wurden, befanden sich die zweibasischen Fettsäuren, welche beim Erkalten auskrystallisierten. Von diesem wurden 147 gr aus 250 gr Palmitinsäure und 75 gr aus 125 gr Säure erhalten, also 222 gr aus 375 gr Palmitinsäure. Das schwere Oel wurde von neuem mit 1332 gr Salpetersäure, die bei der Destillation schon einmal verwendet worden war, oxydiert, wobei wieder flüchtiges Oel übergieng und das schwere Oel in der Retorte sich bedeutend verminderte. Nachdem der oben beschriebene Trennungsprozess nach der Oxydation wiederum ausgeführt worden war, wurde das schwere Oel einer nochmaligen Behandlung mit frischer Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) unterzogen. Doch giengen jetzt keine flüchtigen Produkte mehr über, und ein äusserst starker Geruch nach Blausäure machte sich unangenehm geltend, so dass es ratsam erschien, die Reaktion zu unterbrechen. Der Retorteninhalt wurde einigemale ausgekocht und 12 Stunden lang mit gespanntem Dampfe behandelt, so dass sich im Destillate sämtliche flüchtigen Produkte befanden. Das sich abscheidende Oel wurde wieder mittelst Scheidetrichters gewonnen, und das im Wasser Suspendierte und Gelöste mit Aether ausgeschüttelt, so dass nun im Ganzen 12 ccm flüchtiges gelb gefärbtes Oel vorhanden waren. Die Auszüge wurden vom schweren nichtflüchtigen Oel getrennt zur Krystallisation hingestellt.

Es wurde oben erwähnt, dass sich eine relativ bedeutend geringere Menge schweren Oeles bei der Oxydation in der kleinen Retorte gebildet hatte. Dieselbe Beobachtung wurde auch bezüglich der flüchtigen Bestandteile gemacht. Es scheint also, dass die Menge der aufeinanderwirkenden Substanzen und die Grösse der Gefässe in diesem Falle während der Oxydation oder der Spaltung des Palmitinsäuremoleküles eine nicht unwichtige Rolle spielt.

Untersuchung der leichtflüchtigen Produkte.

In dem bei der Oxydation des Ricinusöles entstehenden sogenannten Tilley'schen Oel entdeckte Wallforss[1]) die Anwesenheit des Capro- Oenantho- und Caprilonitrils. Hell und Kitrosky[2]) wiesen später darin noch Butyro- und Valeronitril nach.

Bei der Oxydation des Leberthrans gelang es Hell und Eberle

1) Berl. Ber. XXIII. Ref. 404.
2) Berl. Ber. XXIV. 979.

neben Oenantho- Caprylo- und Pelargo- das noch unbekannte Caprinonitril zu konstatieren. Hell und Kitrosky machten sehr eingehende Untersuchungen über die Bildung dieser Körper und kamen zu dem Resultat, dass intermediär vorkommende Ketone oder Aldehyde es sind, welche durch Condensation mit irgend welchen Reduktionsprodukten der Salpetersäure in Nitrile übergehen. Diese Ergebnisse regten dazu an, die erhaltenen flüchtigen Oele auf einen Gehalt an Nitrilen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden die leichtflüchtigen in Wasser unlöslichen Oxydationsprodukte zunächst zur Untersuchung der neutralen Körper mit Natriumkarbonat neutralisiert und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es gieng ein stickstoffhaltiges, schwach gelblich gefärbtes Oel über von betäubendem orangeblüteähnlichem Geruch. Leider gieng die ohnehin schon sehr geringe Portion des Nitrils oder Nitrilgemenges während der Verseifung in der Bombe infolge Explosion verloren. Doch ist es nicht zweifelhaft, dass wirklich Nitril vorlag, und es wäre interessant zu erfahren, ob durch geeignete Konzentration der Salpetersäure, Temperatur und Mengenverhältnis der aufeinander wirkenden Substanzen sich die Ausbeute an Nitrilen bei der Oxydation der Palmitinssäure nicht erheblich vermehren liesse. Die flüchtigen Fettsäuren waren in Form ihrer Natriumsalze im Destillierkolben zurückgeblieben. Der Kolbeninhalt wurde mit Schwefelsäure versetzt und die freigewordenen flüchtigen Fettsäuren mittelst Dampfstrahles gereinigt in die Vorlage übergetrieben, aus dem wässerigen Destillat mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt, mit wasserfreiem schwefelsaurem Natrium möglichst getrocknet und zur vorläufigen Trennung der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Destillation begann bei 200° und die erste Fraktion wurde zwischen 200 und 210° aufgefangen, die späteren Fraktionen in Abständen von je 10, dann 20, dann 5 Graden aufwärts bis 275°. Hier wurde die Destillation als fast vollendet eingestellt. Es war natürlich nicht möglich, bei der geringen Menge von ca. 10 ccm Material noch einmal durchzufraktionieren und nur unter Beobachtung sorgfältiger Vorsichtsmassregeln gelang es, Temperaturschwankungen während der Destillation hintanzuhalten.

Da durch fraktionierte Destillation eine Trennung resp. Bestimmung der homologen Säuren sich nicht gut vornehmen liess, wurden die erhaltenen Fraktionen:

200—210°

210—220°

220—230°
230—240°
240—250°
250—270°
270—275°

mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert, mit Wasser versetzt, darauf die Ammoniumsalze der flüchtigen Fettsäuren mit salpetersaurem Silber fraktioniert gefällt und die erhaltenen Silbersalze der Analyse unterworfen.

Zur bequemen Orientierung seien hier die Siedepunkte der flüchtigen Fettsäuren von der Essigsäure an und die Silbergehalte ihrer Silbersalze angegeben:

	Siedepunkt.	Silbergehalt.
Essigsäure	119°	64,6 %
Propionsäure	141°	59,6 „
Buttersäure	163°	55,38 „
Valeriansäure	186°	51,67 „
Capronsäure	205°	48,40 „
Oenanthylsäure	224°	45,54 „
Caprylsäure	237°	43,005 „
Pelargonsäure	254°	40,73 „
Caprinsäure	270°	38,68 „

Die bei der Analyse der Silbersalze erhaltenen Resultate gestalteten sich folgendermassen:

Fraktion 200—210° gab 3 Fällungen:

I. 0,2430 Silbersalz — 0,1160 gr Silber — 47,73 %
II. 0,2410 „ — 0,1155 „ „ — 47,92 „ } A.
III. 0,0789 „ — 0,0380 „ „ — 48,16 „

Fraktion 210—220° gab 2 Fällungen:

I. 0,2785 Silbersalz — 0,1303 gr Silber — 46,78 % } B.
II. 0,5106 „ — 0,2427 „ „ — 47,55 „

Fraktion 220—230° gab 4 Fällungen:

I. 0,2125 Silbersalz — 0,0909 gr Silber — 42,77 %
II. 0,2036 „ — 0,0892 „ „ — 43,81 „
III. 0,4187 „ — 0,1829 „ „ — 43,68 „ } C.
IV. 0,2709 „ — 0,1192 „ „ — 44,00 „

Fraktion 230—240° gab 4 Fällungen:

I. 0,2196 Silbersalz — 0,0912 gr Silber — 41,53 %
II. 0,2063 „ — 0,0858 „ „ — 41,58 „
III. 0,0722 „ — 0,0308 „ „ — 42,65 „ } D.
IV. 0,1030 „ — 0,0447 „ „ — 43,39 „

Fraktion 240—250° gab 3 Fällungen:					
I.	0,2321 Silbersalz	— 0,0834 gr Silber	— 35,93 %		
II.	0,2202 „	— 0,0811 „ „	— 36,83 „		E.
III.	0,2697 „	— 0,1025 „ „	— 38,01 „		
Fraktion 250—270° gab 4 Fällungen:					
I.	0,1340 Silbersalz	— 0,0489 gr Silber	— 36,50 %		
II.	0,2087 „	— 0,0779 „ „	— 37,32 „		
III.	0,6695 „	— 0,2531 „ „	— 37,80 „		F.
IV.	0,3755 „	— 0,1488 „ „	— 39,62 „		
Fraktion 270—275° gab 3 Fällungen:					
I.	0,6847 Silbersalz	— 0,1536 gr Silber	— 22,43 %		
II.	0,0532 „	— 0,0195 „ „	— 36,71 „		G.
III.	0,7178 „	— 0,2770 „ „	— 38,59 „		

Die gefundenen Silberwerte zeigen, dass die erhaltenen flüchtigen Oxydationsprodukte hauptsächlich aus Capron-, Capryl- und Caprinsäure bestanden. Auffallend ist auf den ersten Blick das Fehlen von Essigsäure und Buttersäure. Doch findet man eine ungezwungene Erklärung dafür in der Annahme, dass erstere wohl nur in Spuren gebildet, letztere zu Bernsteinsäure oxydiert wurde. Beim Betrachten der einzelnen Fällungsreihen A—G springt in die Augen, dass dieselben durchweg mit einem geringeren Silberwerte beginnen, der dann allmählich ansteigt. Das rührt jedenfalls davon her, dass bei der ersten Fällung alle höheren Säuren zur Abscheidung gelangen und dann erst die dem Siedepunkte entsprechende Säure, so dass teilweise molekulare schwer zu trennende Gemenge in den anfänglichen Abscheidungen zu erblicken sind. Berücksichtigt man die erhaltene kleine Portion der flüchtigen Oxydationsprodukte, so ist das jeweilige Intervall der einzelnen Fraktionen in Bezug auf den Siedepunkt nicht abnorm, so dass z. B. die Fraktionen

200—210°
210—220°
220—230°

noch als dem Siedepunkt 205° der Capronsäure entsprechend gelten dürfen.

Ebenso verhält es sich mit den übrigen Fraktionen in Bezug auf den verlangten Siedepunkt. Zudem zeigen die erhaltenen Silberwerte in ihrer Regelmässigkeit, entschieden, dass es sich hier nur um Säuren mit geradem Kohlenstoffgehalt handelt, also Säuren, die gemeinsamen Charakter besitzen und für sich eine abgeschlossene Reihe bilden. Dies kann nicht so sehr auffallen, wenn man in Betracht zieht, dass die Palmitinsäure selbst eine Säure mit paarem

Kohlenstoffgehalt vorstellt. Ausserdem dürfte es schwer halten, durch Auf- oder Abbau aus einer hohen Säure mit geradem Kohlenstoffgehalt eine Säure mit ungeradem Kohlenstoffgehalt zu erhalten. Damit deckt sich das verschiedene Verhalten der Dikarbonsäuren mit paarem Kohlenstoffgehalt gegenüber dem der Dikarbonsäuren mit ungeradem Kohlenstoffgehalt. Bei letzterer Art von Säuren scheinen die abweichenden Eigenschaften betreffend Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallwassergehalt ihrer Salze durch das unpaare Kohlenstoffatom bedingt zu sein.

Untersuchung der nichtflüchtigen Oxydationsprodukte.

Die wässerige Lösung der nichtflüchtigen Oxydationsprodukte erstarrte zu einem krystallinischen Brei, welcher, um eine weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhüten, wieder gelöst und unter mehrmaligem Zusatz von frischem Wasser einige Male bis zur Syrupkonsistenz eingedampft wurde. Nachdem auf diesem Wege die Salpetersäure fast ganz entfernt worden war, wurde die konzentrierte Lösung der Krystallisation überlassen, bis diese reichlich erfolgte. Der entstandene Krystallbrei wurde durch Absaugen von der Mutterlauge nach Möglichkeit getrennt, diese noch weiter auf dem Wasserbade eingeengt und so eine weitere Krystallisation erhalten. Die hierbei wieder zurückgebliebene, jetzt dunkelgelb gefärbte Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt. Es schied sich eine ziemliche Menge des schon oben erwähnten schweren Oeles mit brauner Farbe ab. Dieses wurde auf mechanischem Wege entfernt, so gut als es gieng und die Mutterlauge mit Kreide neutralisiert. Die Lösung wurde durch Filtration in der Hitze von der überschüssigen Kreide befreit und darauf das Kalksalz als ein lockeres, weisses, amorphes Pulver erhalten. Die letzten Mutterlaugen erwiesen sich als frei von leicht löslichen Oxydationsprodukten. Das Kalksalz wurde zersetzt und das gewonnene Gemisch von zweibasischen Säuren mit den anderen Krystallisationen vereinigt. Die gesamte Krystallmasse wurde im Exsikkator getrocknet, dann vorsichtig geschmolzen und schliesslich auf 160° erhitzt, um das noch immer anhaftende, schwere stickstoffhaltige Oel zu entfernen. Schon bei 140° fand eine sehr energische Zersetzung desselben statt, wobei rötlichbraune Dämpfe sich bildeten. Die Zersetzung erreichte mit 153° ihr Ende. Doch haftete der Masse noch immer ein öliges Produkt an, welches erst bei einer Temperatur von ca. 210° eine Dissociation erleidet, so dass auch dieses Oel sich als ein Nitrokörper erwies, dessen Untersuchung jedoch bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht aus-

geführt wurde. Nur das mag noch konstatiert werden, dass das stickstoffhaltige Oel ein eminentes Lösungsvermögen für die Dikarbonsäuren besitzt.

Es handelte sich nun darum, das Gemenge der zweibasischen Säuren auf einfache Weise zu trennen. Um dieses zu erreichen, wurde die durch Hell verbesserte und vervollständigte Methode von Arppe in Anwendung gebracht, welche auf der Beobachtung beruht, „dass diejenigen Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl in Aether leichter löslich sind, als die mit gerader Kohlenstoffatomzahl und dass die Löslichkeit der zweibasischen Säuren in Aether in ungeradem Verhältnis zum Sauerstoffgehalt derselben, die Löslichkeit in Wasser dagegen in geradem Verhältnis zu ihrem Sauerstoffgehalt steht."

Das Säuregemisch wurde daher abwechslungsweise mit Aether und Wasser behandelt. Das Verfahren zur Trennung der Dikarbonsäuren gestaltete sich demnach folgendermassen. Die Krystallmasse wurde geschmolzen, nach dem Erkalten fein zerrieben und in einem Erlenmeyerkölbchen mit der ca. zehnfachen Menge Aether digeriert. Die in Aether unlöslichen, bezw. schwer löslichen Säuren wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung im Heisswasserfilter von mechanischen Beimengungen gereinigt und erkalten gelassen. Es schied sich bald eine braun gefärbte Säure aus, die den Schmelzpunkt 135,5° zeigte, und sich als beinahe reine Korksäure $C_8H_{14}O_4$ erwies. Die Mutterlauge hievon wurde noch mehr eingeengt, und aus derselben noch mehrere Krystallisationen erhalten, die aber im wesentlichen aus Bernsteinsäure bestanden, der noch wenig Korksäure beigemengt war. Durch einigemal wiederholte fraktionierte Krystallisation der zweiten, dritten etc. Fraktion wurde endlich die Korksäure vollständig getrennt und nach der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in der Hitze rein mit dem Schmelzpunkt 140° erhalten. Die vereinigten Mutterlaugen wurden eingeengt und mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt. Nach Vertreibung dieser wurde ein Kalksalz hergestellt und schliesslich Bernsteinsäure mit seinen charakteristischen Eigenschaften und Formen aus wässeriger Lösung mit dem Schmelzpunkt 182° erhalten. Die Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ konnte quantitativ abgeschieden werden. Der ätherische Säureextrakt, der noch bedeutende Mengen Korksäure enthielt, wurde durch Destillation vollständig vom Aether befreit, der Rückstand in viel heissem Wasser gelöst, mit kohlensaurer Magnesia im Ueberschuss versetzt, die Lösung heiss filtriert und eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen

schied sich ein Teil des Salzes in Blättchen ab, diese wurden von der zähen Mutterlauge durch Absaugen getrennt und in wenig Wasser gewaschen. Der abgesaugte Syrup wurde mit Salzsäure zersetzt, die freie Säure abgesaugt, geschmolzen, fein zerrieben und wieder mit Aether behandelt. Die ätherunlösliche Säure wurde wieder der fraktionierten Krystallisation unterworfen, der Schmelzpunkt jeder Fraktion bestimmt, die einzelnen Fraktionen wieder abwechslungsweise mit Aether und Wasser behandelt, die intermediären Magnesiumsalze des wasserunlöslichen Säuregemenges hergestellt, diese fraktioniert krystallisiert, die einzelnen Fraktionen mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedenen Säuren mit annähernd gleichen Schmelzpunkten vereinigt und dieses viel Zeit und Geduld erfordernde Verfahren so lange fortgesetzt, bis endlich die Korksäure aus dem Gemenge der zweibasischen Säuren mit einem Schmelzpunkt von 137° ganz abgeschieden war. Die erhaltenen Krystallisationen der Korksäure wurden aus Salpetersäure-haltiger Lösung umkrystallisiert und damit der Schmelzpunkt auf seine normale Höhe von 140° gebracht. Die nun von der Korksäure befreiten wässerigen Mutterlaugen wurden vereinigt abgedampft, das erhaltene Säuregemenge wieder geschmolzen, nacheinander mit Aether und Wasser behandelt und nach mehrmaliger Anwendung dieses Prozesses Adipinsäure in schönen, langen Nadeln erhalten, die aus heisser Salpetersäure umkrystallisiert, rein weiss den Schmelzpunkt 149° zeigten. Die Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ konnte ebenfalls vollständig abgeschieden werden.

Die jetzt zurückgebliebenen gesammelten Aetherlösungen wurden von neuem in gleicher Weise wie bisher behandelt und dabei eine in der Kälte in Wasser sehr schwer lösliche Säure erhalten, die durch mehrmalige Digestion mit wenig Aether und wiederholtes Umkrystallisieren aus viel Wasser in weissen federartigen Nadeln sich abschied, welche bei 133° schmolzen und sich als Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ erwiesen.

Es fanden sich also in den Oxydationsprodukten der Palmitinsäure hauptsächlich Adipin-, Kork-, Bernstein- und Sebacinsäure vor und zwar im Verhältnis von

$$\underset{9,5}{C_6H_{10}O_4} : \underset{8,5}{C_8H_{14}O_4} : \underset{5}{C_4H_6O_4} : \underset{1}{C_{10}H_{18}O_4} —$$

Es hatte sich also, wie zu erwarten war, der Menge nach Adipinsäure am meisten gebildet. Bei der Digestion der Sebacinsäure enthielten die ätherischen Lösungen — die wässerigen waren nun dikarbonsäurefrei — noch eine ölige leicht schmelzbare Substanz in

geringer Menge. Diese wurde auf ca. 200° erhitzt. Es fand eine geringe Zersetzung statt, wobei deutlich rötliche Dämpfe entwichen. Beim Erkalten erstarrte die Masse jedoch wieder zu einem schmierigen Teig. Das bisher angewandte Verfahren bewies sich hier als unzureichend. Es blieb daher nichts anderes übrig als die Reinigung durch Salze hindurch zu bewirken.

Zuerst wurden Calciumsalze hergestellt. Da diese jedoch sich nur schwierig fraktioniert krystallisieren liessen, wurde ein Versuch durch das Baryumsalz hindurch gemacht. Dieses liess sich gut fraktionieren und absaugen. Die abgeschiedene Säure schmolz auf dem Wasserbade und schied sich aus wässriger Lösung in Flocken aus. Geschmolzen erstarrten diese zu einer homogenen Masse, die eine krystallinische Struktur, ein Anzeichen annähernder Reinheit, nicht zeigte. Auch Zink-, Mangan- und Bleisalze der Säure oder besser wohl des Säuregemenges verhalfen zu keiner Reinigung. Es wurde nun das in Wasser äusserst schwer lösliche Kupfersalz dargestellt. Dasselbe wurde mit viel Wasser gewaschen, zu einem sehr feinen rahmartigen Brei angerieben, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Aus der filtrierten Lösung schieden sich wieder Flocken ab, die jedoch abermals kein einheitliches Produkt lieferten. Aus dem Waschwasser des Kupfersalzes schieden sich beim Eindampfen hellblaue Blättchen ab. Dieselben wurden zersetzt, worauf sich beim Eindampfen eine ebenfalls flockige Säure ausschied, die nach einer Behandlung mit Aether und Wasser in geringen Mengen ihren Schmelzpunkt von 70° nicht änderte. Ihr Silbersalz analysiert ergab 56,65 % Silber.

Die Analyse der einzelnen (aus dem abgesaugten Kupfersalz abgeschiedene Säure und daraus hergestelltes Silbersalz) Silbersalzfraktionen gab folgende Resultate:

I. 51,61 % Silber Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure 85°.
II. 54,28 % Silber Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure 85°.
III. 57,71 % Silber Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure 85°.
IV. 57,75 % Silber Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure 85°.

Es scheint hier demnach ein schwer trennbares Gemenge von leicht schmelzbaren Säuren oder vielleicht einer schwerer schmelzbaren Säure mit einem öligen Oxydationsprodukt vorzuliegen, denn die gefundenen Silberwerte in Bezug auf die in jeder Fraktion gleichen Schmelzpunkte gewähren keine sicheren Anhaltspunkte um eine weitere Dikarbonsäure unter den Oxydationsprodukten als den

angegebenen, anzunehmen. Ebensowenig ist der Schluss gestattet, dass die gefundenen Silberwerte auf Pimelinsäure hinweisen.

Fassen wir die Resultate der vorstehenden Untersuchung kurz zusammen, so ergiebt sich, dass bei der Oxydation der Palmitinsäure mit Salpetersäure neben flüchtigen Fettsäuren bis zur Caprinsäure und wenig Nitrilen neben einem Zwischenprodukt der „Nitroölsäure“ (?) eine Reihe zweibasischer Säuren mit paarem Kohlenstoffatomgehalt entsteht, von denen die höchste 10 Kohlenstoffatome enthält. Tritt bei der um 2 Kohlenstoffatome höheren Stearinsäure vorwiegend Korksäure auf, so ist bei der Palmitinsäure die um 2 Kohlenstoffatome tieferstehende Adipinsäure Hauptoxydationsprodukt. Jedoch nicht allein die Mengenverhältnisse der auftretenden Oxydationsprodukte, dieser beiden homologen Säuren sind entsprechend, sondern auch die Spaltungsweise ist bei beiden Säuren eine analoge, denn die Angriffspunkte der Salpetersäure liegen in beiden Fällen in ähnlicher Entfernung von den Enden des Moleküls.

Angenommen, es verhalte sich so, dass nur Dikarbonsäuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen gebildet wurden, so kann man daraus bequem ableiten, dass auch nur einbasische Säuren mit paarem Kohlenstoffgehalt entstanden, und dies giebt einen Fingerzeig, wie sich das Palmitinsäuremolekül gespalten hat. Zur Verdeutlichung mögen folgende Formeln dienen:

I. $CH_3C_5H_{10}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \mid CH_2CH_2CH_2COOH + 7O = 2\,(C_6H_{12}O_2) + C_4H_6O_4 + H_2O$
Capronsäure Bernsteinsäure.

II. $CH_3C_5H_{10}CH_2CH_2CH_2CH_2 \mid C_5H_{10}COOH + 5O = C_{10}H_{20}O_2 + C_6H_{10}O_4 + H_2O.$
Caprinsäure Adipinsäure.

III. $CH_3C_5H_{10}CH_2CH_2 \mid CH_2CH_2C_5H_{10}COOH + 5O = C_8H_{16}O_2 + C_8H_{14}O_4 + H_2O.$
Caprylsäure Korksäure.

IV. $CH_3C_5H_{10} \mid CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH + 7O = C_6H_{12}O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_8O_2 \\ \text{Buttersäure} \\ C_2H_4O_2 \\ \text{Essigsäure} \end{matrix}\right\} + H_2O + C_{10}H_{18}O_4$
Sebacinsäure.

Sie zeigen, dass das Palmitinsäuremolekül der Reihe nach im Verhältnis

12 : 4
10 : 6
8 : 8
6 : 10

bezüglich der Kohlenstoffatome gespalten wurde. Eine bestimmte Gesetzmässigkeit, nach welcher die Spaltung des Palmitinsäuremoleküls vor sich geht, lässt sich in eigentlichem Sinne nicht nachweisen. Man kann nur annehmen, dass die Salpetersäure mehr nach der Seite, der Carboxylgruppe zu ihren Angriffspunkt hat, weil sich mehr Adipinsäure gebildet hat als wie Korksäure.

Als erste Einwirkungsprodukte entstehen einerseits Caprinsäure und Adipinsäure, andererseits Caprylsäure und Korksäure, wie die Formeln II und III zeigen. Nun kann man entweder annehmen, dass die Oxydation weiter vor sich geht, und die einbasischen Säuren sich unter dem Einfluss des Sauerstoffs analog obigen Formeln spalten und als sekundäre Produkte auf der einen Seite wieder eine zweibasische Säure geben, während der dieselbe zum Molekül ergänzende Rest zur einbasischen Säure oxydiert wird, oder es entstehen direkt nebeneinander analog Formel I und II Capronsäure und Bernsteinsäure, und ebenso Buttersäure, Essigsäure und Sebacinsäure, wie Formel I und IV ungezwungen zeigen.

Jedenfalls ist es Thatsache, dass bei der Oxydation von Palmitinsäure mit Salpetersäure nur einbasische Säuren mit paarem Kohlenstoffgehalt sich gebildet haben und solche mit unpaarem Kohlenstoffgehalt hier wohl ausgeschlossen sind.

—

Darstellung der Adipinsäure auf elektrosynthetischem Wege.

Angeregt durch die klassischen elektrosynthetischen Arbeiten von Brown und Walker auf dem Gebiete der zweibasischen Säuren sollte untersucht werden, ob durch Aenderung der Grössenverhältnisse der Elektroden, der Stromzuführung, der Konzentration der zu elektrolysierenden Lösung von Bernsteinsäure-Aethylkalium nur Adipinsäure entstehe, oder ob sich vielleicht auch noch andere übersehene homologe Säuren bilden. Die sorgfältige Durchführung dieser Aufgabe förderte die höchst interessante Thatsache zu Tage, dass bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Bernsteinsäure, nicht nur Adipin- sondern auch als Nebenprodukt Sebacinsäureester gebildet wird, und zwar letzterer in sehr erheblicher Menge.

Die Versuche wurden in grösserem Massstabe ausgeführt und auf diese Weise grosse Sicherheit in den gewonnenen Resultaten erzielt.

Zur Ausführung der Arbeit standen neben den nötigen Hilfsapparaten eine Thermosäule nach Guelcher für eine Leistung von 4 Volt und ca. 3 Ampère in Verbindung mit 2 Sätzen à 4 Akkumulatoren à 8 Ampèrestunden (zusammen 64 Ampèrestunden) zur Verfügung, so dass Spannungen von 2—16 Volt zu Gebote standen.

Der ganze von E. Leybold-Köln bezogene Apparat funktionierte tadellos.

Zunächst wurde nach der Methode von Emery[1]) Bernsteinsäureanhydrid dargestellt, nachdem die Herstellung dieses auf dem Wege der Sublimation sich als zu umständlich erwiesen hatte, und ein Versuch mit Schwefelsäure der Bernsteinsäure das Wasser zu entziehen, negativ ausgefallen war. 100 gr Bernsteinsäure lieferten 93 gr Anhydrid. Dieses wurde mit absolutem Alkohol (100 : 150) längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, der überschüssige Alkohol möglichst abdestilliert, wobei allerdings etwas Ester mit den übergehenden Alkoholdämpfen mitgerissen wurde, das restierende Produkt im Scheidetrichter einer gründlichen Waschung mit Wasser unterzogen, der abgeschiedene Bernsteinsäurediäethylester getrocknet und destilliert. Es gieng die Hauptmenge bei 215° über. Nur dieses Destillat wurde zur Bereitung des Kaliumsalzes benützt. Da dies Verfahren aber etwas umständlich war und viel Zeit erforderte, wurde der Diäthylester der Bernsteinsäure einfacher nach Volhard hergestellt, welcher vorschreibt, 2 Stunden am Rückflusskühler ein Gemenge von 300 gr Bernsteinsäure, 450 gr Weingeist (92 %) und 15 gr Schwefelsäure zu kochen. Der erhaltene gereinigte und fraktionierte Ester, wurde mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis versetzt. Nach einiger Zeit während welcher das Gemisch umgerührt wurde, fiel das Aethylkaliumsalz unter beträchtlicher Erwärmung aus. Der gebildete steife Brei wurde sich selbst überlassen und dann nach 4 Stunden vom überschüssigen Alkohol unter Durchleitung eines Kohlensäurestromes auf dem Wasserbade durch Destillation möglichst befreit, was, da grössere Mengen zu verarbeiten waren, mit manchen Schwierigkeiten verknüpft war. Die fast trockene, zurückbleibende Masse wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Aether im Scheidetrichter zur Beseitigung von etwa unverändertem Ester behandelt und im Kohlensäurestrom bis zur

1) Chem. Ber. 1890. 3757.

beginnenden Ausscheidung des Salzes eingeengt, da verdünntere Lösungen bei der Elektrolyse nur eine geringe Ausbeute gaben.

Die einzelnen Versuche gestalteten sich folgendermassen:

Versuch A.

200 gr höchst konzentrierte wässrige Bernsteinsäure-Aethylkaliumlösung wurden bei 2 Ampère und 6 Volt der Elektrolyse unterworfen. Als Anode diente eine Platindrahtspirale als Kathode ein breites cylinderförmig gebogenes Platinblech. Die Elektrolyse verlief sehr gleichmässig. Die Ausbeute betrug bei sorgfältiger Kühlung des Elektrolytes 18 gr Adipinsäureester.

Nach beendigter Elektrolyse wurde der abgeschiedene, nach Melonen riechende Ester mittelst Scheidetrichters von der wässerigen Mutterlauge getrennt und vorläufig bei Seite gestellt.

Aus der zurückgebliebenen Lösung scheiden sich Krystalle aus, dieselben wurden abgesaugt und einigemale fraktioniert und krystallisiert. Zuerst scheiden sich tafelförmige, dann schöne nadelförmige Krystalle aus, die im Exsikator rasch verwittern. Beide Fraktionen lösen sich sehr leicht unter Wärmeabsorption im Wasser. Ihre Lösungen wurden mit Salzsäure versetzt. Es schied sich ein weisser Krystallbrei ab, dieser wurde abgesaugt, gewaschen und einigemal der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Sämtliche Fraktionen bestanden aus reiner bei 185° schmelzender Bernsteinsäure. Es lag also Bernsteinsäurealkali vor, dessen nähere Untersuchung nicht ausgeführt wurde. Jedenfalls waren es die Kaliumsalze der Bernsteinsäure, welche in zerfliesslichen Täfelchen oder trimetrischen Krystallen vorkommen.

$$KC_4H_5O_4 + C_4H_6O_4$$
$$K_2C_4H_4O_4 + 3H_2O.$$

Versuch B.

200 gr der höchst konzentrierten wässrigen Bernsteinsäureäthylkaliumlösung wurden bei 1,5 Ampère und 6 Volt elektrolysiert und der Strom umgeschaltet, so dass nun die Spirale Kathode, der Platincylinder Anode wurde. Die Ausbeute an Adipinsäureester betrug 15 gr, also etwas weniger wie beim Versuch A.

Bei weiteren Versuchen, wobei der Strom und die Spannung verstärkt wurden, ergab sich eine weit geringere Ausbeute, und der Ester schied sich dunkelbraun ab, während bei Versuch A seine Färbung rein gelb war. Ja es schieden sich sogar deutlich Kohlenpartikelchen ab, obgleich das Elektrolyt sorgfältig gekühlt wurde.

Brown und Walker bedienten sich bei ihren Elektrolysen einer elektromotorischen Kraft von 12 Volt und 4—5 Ampère!

Die vereinigten Esterportionen im Ganzen ca. 150 gr wurden nun der fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen.

Es ergaben sich bei 57 mm Druck die Fraktionen:

I.	Fraktion	100—140°
II.	„	140—150°
III.	„	150—160°
IV.	„	160—170°
V.	„	170—180°
VI.	„	180—190°
VII.	„	190—200°
VIII.	„	200—250°.

Die einzelnen Fraktionen wurden weiter bei 20 mm Druck solange durchfraktioniert, bis die Fraktion 137° die weitaus grösste Menge des Esters darstellte. Diese Fraktion wurde bei 15 mm Druck im Vacuum behandelt. Es erschienen die folgenden Fraktionen:

70—110°	geringe Mengen
110—120°	
120—130°	
130—140°	Hauptmenge
140—150°	
150—200°	geringe Anteile
200—230°	ca. 1/4 der Fraktion 130—150° an Quantität
230—240°	vorstellend.

Aus den Fraktionen 200—240° schieden sich bei längerem Stehen federartige Blättchen aus, welche sorgfältig vom Ester befreit den Schmelzpunkt 133,5° besassen. Auch die Analyse des Silbersalzes zeigte, dass die ausgeschiedenen Krystalle aus reiner Sebacinsäure bestanden

0,2524 $C_{10}H_{16}Ag_2O_4$ gaben
0,1310 Ag,

d. h. 51,90 % Silber

Für sebacinsaures Silber ergiebt die Rechnung
51,92 % Silber.

Fraktion 230—240° wurde mit alkoholischem Kali verseift. Die abgeschiedene Säure wurde als ein Gemenge von Sebacin- und Adipinsäure erkannt. Die Trennung beider Säuren erfolgte glatt nach bekannter Methode von Hell. Die Sebacinsäure wurde mit Sicherheit und in grösserer Menge als Adipinsäure vorhanden konstatiert.

Es war immerhin noch nicht klar, wie sich bei der Elektrolyse des Bernsteinsäureäthylkaliums Sebacinsäureester bilden konnte. Man konnte es sich schliesslich nur so erklären, dass der gebildete Adipinsäureester vom freiwerdenden Alkali teilweise verseift und aus seinem Alkalisalz nun während der Elektrolyse Sebacinsäureester gebildet wurde; dass sich in den höheren Fraktionen desselben freie Sebacinsäure vorfand, findet seine Erklärung darin, dass der Sebacinsäureester bei der Destillation im Vacuum Dissociation erlitt.

Um ganz sicher zu gehen, wurden noch einmal möglichst sorgfältige Untersuchungen angestellt. Die Darstellung des Ausgangsmaterials geschah mit peinlicher Genauigkeit, und dies wurde in tadelloser Reinheit erhalten. Insofern wurde von der Vorschrift Brown und Walkers abgewichen, als bei den später beschriebenen Versuchen die Elektrolyse des diäthylbernsteinsauren Natriums und nicht des Kaliumsalzes bewerkstelligt wurde.

Die Herstellung des Bernsteinsäurediäthylesters geschah wieder nach der von Volhardt angegebenen Methode. Dabei wurden diejenigen Bedingungen näher studiert, bei deren Einhaltung die grösste Ausbeute an Ester gewonnen wird.

Darstellung des Bernsteinsäurediäthylesters.

Versuch I.

600 gr Bernsteinsäure,
900 gr Alkohol (92 %),
31 gr Schwefelsäure (gew. konz.) wurden 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, bis nach ca. 3 Stunden nichts mehr übergieng. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr erfolgte, der Ester über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um event. noch anhaftenden Alkohol zu entfernen und dann gewogen. Die Ausbeute betrug 560 gr.

Versuch II.

600 gr Bernsteinsäure,
900 gr Alkohol (92 %),
31 gr Schwefelsäure wurden 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert und die De-

stillation nach ca. 3 Stunden abgebrochen. Der Ester wurde wie in Versuch I angegeben behandelt. Die Ausbeute betrug 490 gr.

Versuch III.

600 gr Bernsteinsäure,
800 gr Alkohol (92 %),
31 gr Schwefelsäure, wurden 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Abdestillieren des überschüssigen Alkohols war nach ca. 2½ Stunden beendigt. Der Ester wurde, wie oben beschrieben behandelt. Die Ausbeute betrug 495 gr.

Versuch IV.

600 gr Bernsteinsäure,
800 gr Alkohol (92 %),
31 gr Schwefelsäure wurden 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach 2½ Stunden gieng bei Ueberdestillieren des überschüssigen Alkohols nichts mehr über. Der Ester wurde, wie in Versuch I beschrieben weiter behandelt. Die Ausbeute an Rohester betrug 450 gr. Es wurden im Ganzen also aus 2400 gr Bernsteinsäure 1995 gr Bernsteinsäurediäthylester gewonnen. Aus dem eingedampften Waschwasser des Esters wurden ca. 1200 gr Bernsteinsäure zurückerhalten. Betrachtet man die Ausbeuten der einzelnen Versuche, so ergiebt sich, dass längeres Erhitzen der aufeinanderwirkenden Produkte und Verminderung des Alkoholzusatzes auch schlechtere Resultate lieferte. Zugleich wurde die Beobachtung gemacht, dass der Diäthylester der Bernsteinsäure beträchtliches Lösungsvermögen im Wasser besitzt, und dementsprechend selbst Wasser in nicht unbedeutenden Quantitäten aufnimmt. Die einzelnen Esterportionen wurden deshalb mit möglichst gleichen Mengen Wasser gewaschen, um eine Verschiebung der Resultate betreffs der Ausbeute hintanzuhalten. Es ist empfehlenswert, den Ester möglichst rasch im Scheidetrichter zu waschen, da er bei längerer Berührung mit Wasser eine partielle Verseifung erleidet.

Versuch V.

1200 gr der aus Versuch 1—4 zurückgewonnenen Bernsteinsäure,
1800 gr Alkohol (92 %),
62 gr Schwefelsäure wurden 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Der überschüssige Alkohol wurde zur Beschleunigung des Verfahrens mittelst durchgeleiteter Luft abdestilliert. Die Destillation

konnte nach 1½ Stunden abgebrochen werden. Die im Ester enthaltene Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge konzentrierter Natriumkarbonatlösung unschädlich gemacht. Der Rohester wurde gewaschen, getrocknet auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich gewogen. Die Ausbeute betrug 1190 gr. Das hier angegebene Verfahren dürfte man demnach als das rationellste bezeichnen.

Die Ausbeute an Ester ist also abhängig von der Quantität des angewandten Alkohols, von der Dauer des Erhitzens der aufeinanderwirkenden Substanzen, von der Abwesenheit der Schwefelsäure während des Waschens des Esters, von der Menge des Waschwassers, welches das Volum des zu waschenden Esters nicht übersteigen sollte. Zugleich konnte beobachtet werden, dass so leicht der Bernsteinsäurediäthylester schon von schwachen Säuren angegriffen wird, er von wässrigen Alkalien nur äusserst schwer oder gar nicht verseift wird.

Darstellung des Bernsteinsäureäthylnatriums.

23 gr metallisches Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und das Natriumäthylat langsam zu einer Lösung von 174 gr Bernsteinsäurediäthylester in der gleichen Menge absoluten Alkohols gegeben. Nach kurzer Zeit, die Flüssigkeit wurde tüchtig geschüttelt, schied sich das Natriumsalz unter beträchtlicher Erwärmung als schneeweisser rahmartiger Brei aus. Während das Kalisalz sich seiner leichten Zerfliesslichkeit an der Luft wegen nur schwierig absaugen lässt, eignet sich das Natriumsalz vortrefflich dazu.

Das erhaltene Produkt wurde also auf einem Saugteller abgesaugt, mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, dann im Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, um eventuell unveränderten noch anhaftenden Ester zu beseitigen. Aus der ausgeschüttelten Lösung krystallisierte, nach ihrer Einengung auf dem Wasserbade, bernsteinsaures Natron, welches im Wasser schwerer löslich ist, als das Bernsteinsäureäthylnatrium. In der Unterlauge befand sich nun nur noch das letztgenannte Salz.

Die alkoholische Mutterlauge wurde im Kohlensäurestrom vom Alkohol durch Destillation befreit, der zu einer weissen butterartigen Masse erstarrte Rückstand im Wasser gelöst, und diese Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, um den Alkohol vollständig zu entfernen. Dabei schied sich noch unveränderter Ester farblos ab, der mittelst Scheidetrichters von der wässerigen Lösung getrennt

wurde. Eine Ausschüttelung dieser mit Aether machte sie vollständig esterfrei.

Die ausgeschüttelte krystallklare Lösung wurde eingeengt, und dann erkalten gelassen, doch schied sich hierbei kein bernsteinsaures Natron mehr ab.

Die vereinigten Lösungen des Bernsteinsäureäthylnatriums wurden nun soweit eingedampft, bis sie bei 20° C. das spezifische Gewicht von 1,175 zeigten. Das heisst 100 ccm der Lösung enthielten 48 gr Bernsteinsäureäthylnatrium. Diese Konzentration der zu elektrolysierenden Lösung bewährte sich am besten, sie war weder zu konzentriert noch zu verdünnt. Die Bereitung und Benützung zur Elektrolyse des Bernsteinsäureäthylnatriums gegenüber derjenigen des Kaliumsalzes weist verschiedene Vorteile auf.

Die Bereitung von dem zur Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters notwendigen alkoholischen Kali ist in den meisten Fällen, besonders wenn man grössere Quantitäten davon nötig hat, eine nichts weniger als angenehme und zeitraubende, zudem ist der Gehalt an Kali nie zuverlässig. Dann bräunt sich das alkoholische Kali sehr leicht und teilt seine Farbe mehr oder weniger den Körpern mit, auf welche es einwirkt. So konnte z. B. das Kaliumsalz des Bernsteinsäurediäthylesters und seine Lösung nur nach mehrmaligem Umkrystallisieren und auch dann nur mit vieler Mühe farblos erhalten werden. Der bei der partiellen Verseifung nicht veränderte Ester wurde braun gefärbt zurückgewonnen. Ebenso war der durch Elektrolyse gewonnene Adipinsäureester in rohem Zustande nie ungefärbt, und seine Unterlauge war dunkelbraun und trübe.

Ganz anders verhält es sich bei der Herstellung und Verwendung des Natriumsalzes.

Schon die Herstellung des Natriumäthylates geht glatt, äusserst elegant und ohne Färbung von statten. 23 gr Natrium sind in ca. 15 Minuten im Alkohol gelöst; kein Absitzenlassen, kein Filtrieren. Der Gehalt an Natrium ist ganz sicher. Die Einwirkungsprodukte des Natriumäthylates bleiben fast farblos. Der zurückgewonnene Ester ist es ebenfalls. Bei der Elektrolyse des Bernsteinsäureäthylnatriums erhält man den Adipinsäureester schon in rohem Zustande nahezu ungefärbt. Die Unterlauge bleibt während des ganzen Prozesses farblos und klar. Lauter nicht zu unterschätzende Vorteile.

Elektrolyse des Bernsteinsäureäthylnatriums.

Bei den nun folgenden Versuchen stand eine grosse mit Maschinenstrom gespeiste Akkumulatorenbatterie zur Verfügung. Der ganz aus Glas bestehende Apparat, in welchem die Elektrosynthese ausgeführt wurde, war wie folgt zusammengestellt. (siehe Abbildung.)

In einem starkwandigen Becherglase steht auf einem gläsernen Dreifuss ein unten offener Cylinder, welcher hier mit einem Diaphragma aus dünnstem Pergamentpapier überspannt ist. Oben ist der Cylinder geschlossen und trägt einen Ansatz, welcher die Anode bestehend aus starkem Platindraht trägt. Der Platindraht ist einige Millimeter über dem Diaphragma in eine tellerförmige Spirale gewunden. Am oberen Cylinderansatz ist zugleich ein Röhrchen angeschmolzen, welches gestattet, die bei der Elektrolyse auftretenden flüchtigen Produkte abzuleiten, um diese in den entsprechenden Vorrichtungen kondensieren zu können. Die Kathode besteht aus einer Bleirohrspirale, welche den Cylinder umgiebt und fast bis zum Diaphragma reicht. Das 3 mm im Durchmesser haltende Bleirohr hat eine lichte Oeffnung von 1 mm und gestattet eine sehr energische Kühlung mittelst durchgeleiteten Wassers. Das Becherglas steht wiederum in einem grösseren Gefäss, welches je nach Bedürfnis Kühl- oder Heizwasser enthalten kann.

Ein anderer Apparat gestattet das Ablassen der untersten alkalischen, meist gelblich gefärbten schweren Schicht des Elektrolytes während der Elektrosynthese, da ein Einfluss des Alkali befürchtet wurde.

Die Trennung der Elektroden durch Glascylinder und Diaphragma geschah aus nachstehenden Gründen.

Um erstens die entstehenden flüchtigen Produkte bequem auffangen zu können; dann, da bei den weiter oben angeführten Versuchen sich neben Adipinsäureester auch Sebacinsäureester in nicht unbeträchtlicher Menge gebildet hatte, und sich eine Erklärung für das Auftreten letzterer nur in der Annahme einer Verseifung des gebildeten Adipinsäureesters durch freies Alkali finden liess, so blieb nichts anderes übrig, als zu versuchen, die Wanderung der Jonen in vorgeschriebene umgrenzte Bahnen zu leiten, und eine fortwährende Mischung der an den verschiedenen Elektroden sich bildenden Produkte, und damit zugleich vielleicht die Bildung von Sebacinsäureester zu vermeiden.

Bei der Arbeit mit zwischengeschaltetem Diaphragma fand eine deutliche Trennung des Elektrolytes in drei Schichten statt. Die

oberste Schicht bestand aus Ester, die mittlere wasserklare aus Bernsteinsäureäthylnatriumlösung, und davon durch die Cylinderwandung und das Diaphragma scharf getrennt, kam als dritte, kaum gelblich gefärbte Schicht eine alkalisch reagierende wässrige Lösung von bernsteinsaurem Natron, welches sich oft während der Elektrolyse teilweise in Krystallen ausschied. Die Cirkulation und damit die Mischung innerhalb des Elektrolytes war nun wohl aufgehoben, nichtsdestoweniger bildete sich aber doch Sebacinsäureester in reichlicher Menge.

Bei der Ausführung der Versuche wurden wieder Temperatur, Konzentration des Elektrolytes und Stromstärke berücksichtigt, um zu erfahren, unter welchen Bedingungen sich die Ausbeute an Adipinsäure am günstigsten gestalte, und wann die Bildung von Sebacinsäureester am geringsten sei.

Die einzelnen Versuche mögen nun folgen:

Versuch I.

120 ccm der wässerigen Bernsteinsäureäthylnatriumlösung vom spezifischen Gewicht 1,175 wurden bei 8 Volt, 0,5 Ampère und 20° C. der Elektrolyse unterworfen. Dieselbe war nach rund 24 Stunden beendigt und lieferte eine Ausbeute von 18 gr; das erhaltene Produkt war beinahe wasserhell. Es wurde der fraktionierten Destillation im Vacuum bei 20 mm Druck unterworfen, und die Volume der einzelnen Fraktionen wurden gemessen, um einen Anhalt für das Mengenverhältnis von Adipinsäureester zum Sebacinsäureester zu gewinnen. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen und gemessen:

I.	95—130°	Adipinsäureester	2,5 ccm
II.	130—145°		1,7 „
III.	145—155°		1,0 „
IV.	155—165°		0,6 „
V.	Rückstand aus Sebacinsäureester bestehend		5,1 „
Also	Adipinsäureester		5,8 „
	Sebacinsäureester		5,1 „

Bei 165° hörte die Destillation plötzlich von selbst auf, um bei 185° wieder reichlich zu beginnen. Die von 165—300° übergehenden Anteile bestehen aus Sebacinsäureester. In den höheren Fraktionen scheidet sich infolge von Dissociation des Esters freie

Sebacinsäure in langen Nadeln ab, welche sich zu federförmigen Aggregaten vereinigen und bei ca. 133° schmelzen.

Versuch II.

120 ccm der im Versuch I angegebenen Lösung enthaltend 57,6 gr Bernsteinsäureäthylnatrium wurden bei 8 Volt, 0,5 Ampère bis 1,5 Ampère und 20—70° C. der Elektrolyse unterworfen. Dabei konnte die Beobachtung gemacht werden, dass mit der Zunahme der Temperatur ziemlich regelmässig die Stromstärke stieg und zwar nahm die Stromstärke bei einer Steigerung der Temperatur um je 10° in dem Verhältnis von 2 : 3 : 4 : 5 etc. zu, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Celsius	Ampère	Celsius	Ampère
20°	0,5	30°	0,58
40°	0,70	50°	0,86
60°	0,98	70°	1,50.

Die Esterschichte war nahezu farblos; während der Elektrolyse, welche 12 Stunden dauerte, trat nur wenig Schaum auf. Die Ausbeute an Ester betrug 14 gr. Die fraktionierte Destillation desselben im Vacuum bei 20 mm Druck gab folgende Resultate:

	I. 95—130°	1 ccm
	II. 130—145°	5,7 „
	III. 145—165°	0,4 „
	IV. Sebacinsäureester	4,9 „ .
Also	Adipinsäureester	7,1 „
	Sebacinsäureester	4,9 „

Versuch III.

120 ccm der Lösung vom spezifischen Gewicht 1,175 wurden bei 16 Volt, 2 Ampère und 70° C. 9 Stunden lang der Elektrolyse unterworfen. Die Ausbeute betrug 20,5 gr fast farbloses Produkt. Es gab bei der fraktionierten Destillation im Vacuum bei 20 mm Druck

	I. 95—130°	0,8 ccm
	II. 130—145°	2,1 „
	III. 145—155°	6,2 „
	IV. 155—166°	0,5 „
	V. Sebacinsäureester	6,8 „ .
Also	Adipinsäureester	9,6 „
	Sebacinsäureester	6,8 „

Versuch IV.

120 ccm der Lösung vom spezifischen Gewicht 1,175 wurden bei 16 Volt, 2,5 Ampère, 20° C. 7½ Stunden der Elektrolyse unterworfen. Die Ausbeute betrug 20 gr. Der Ester war nahezu farblos. Die Fraktionierung im Vacuum bei 20 mm Druck gestaltete sich folgendermassen:

I.	95—130°	1 ccm
II.	130—145°	1,7 „
III.	145—155°	5,9 „
IV.	155—165°	0,8 „
V.	Sebacinsäureester	6,5 „
Also	Adipinsäureester	9,4 „
	Sebacinsäureester	6,5 „

Versuch V.

120 ccm der Lösung wurden mit ca. 50 ccm Wasser verdünnt und bei 16 Volt, 2,5 Ampère 20° C. 8 Stunden lang elektrolysiert. Die Ausbeute an Ester betrug 14 gr. Er war schwach gelblich gefärbt, doch klar. Die fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum bei 20 mm Druck gab folgende Quantitäten der einzelnen Fraktionen:

I.	95—130°	1 ccm
II.	130—145°	4,2 „
III.	145—155°	1,6 „
IV.	155—165°	0,3 „
V.	Sebacinsäureester	3,8 „
Also	Adipinsäureester	7,1 „
	Sebacinsäureester	3,8 „

Versuch VI.

120 ccm der Lösung wurden mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und bei 16 Volt, 2,5 Ampère 25° C. 7 Stunden lang elektrolytisch behandelt. Die Ausbeute an fast farblosem Ester, er hatte einen Stich ins Gelbliche, betrug 10 gr. Die einzelnen Fraktionen des im Vacuum bei 20 mm Druck destillierten Produktes gaben:

I.	95—130°	2 ccm
II.	130—145°	1,6 „
III.	145—155°	0,7 „
IV.	155—165°	0,5 „

	V. Sebacinsäureester	3,1 ccm.
Also	Adipinsäureester	4,8 „
	Sebacinsäureester	3,1 „

Versuch VII.

120 ccm der Lösung vom spezifischen Gewicht 1,175 wurden bei 16 Volt, 3,0 Ampère 70° C. 7 Stunden lang der Elektrolyse unterworfen. Die Ausbeute betrug 16 gr. Der Ester hatte einen deutlichen Stich ins Gelbe, war jedoch vollkommen klar. Es scheint, dass die höhere Stromstärke bei erhöhter Temperatur eine Färbung des Esters herbeiführt. Die einzelnen Fraktionen desselben gaben nach einer fraktionierten Destillation im Vacuum bei 20 mm Druck folgende Mengen:

	I. 95—130°	1,7 ccm
	II. 130—145°	1,2 „
	III. 145—155°	1,0 „
	IV. 155—165°	0,7 „
	V. Sebacinsäureester	5,2 „
Also	Adipinsäureester	4,6 „
	Sebacinsäureester	5,2 „

Versuch VIII.

120 ccm der Lösung vom spezifischen Gewicht 1,175 wurden bei 16 Volt, 4—5 Ampère 60° C. 10 Stunden elektrolytisch behandelt. Die zuerst gebildete beträchtliche Esterschicht gieng im Laufe der Elektrosynthese bedeutend zurück. Dabei konnte ein hübsches Quantum Aethylen in Form von Aethylenbromid gewonnen werden. Der Ester war strohgelb gefärbt. Die Ausbeute daran betrug 12 gr. In diesem Falle führte die hohe Stromstärke und die erhöhte Temperatur deutlich eine Verminderung der Ausbeute herbei. Eine fraktionierte Destillation im Vacuum bei 20 mm Druck gab folgende Mengenverhältnisse der einzelnen Fraktionen:

	I. 95—130°	0,6 ccm
	II. 130—145°	4,2 „
	III. 145—155°	1,1 „
	IV. 155—165°	0,4 „
	V. Sebacinsäureester	2,7 „
Also	Adipinsäureester	6,3 „
	Sebacinsäureester	2,7 „

Aus letzterem Resultat könnte man schliessen, dass eine höhere Stromstärke bei erhöhter Temperatur die Bildung von Sebacinsäureester benachteilige, dafür aber das Auftreten flüchtiger Produkte begünstige. Sollte sich vielleicht hierin eine Handhabe zur Erklärung des noch gar nicht so sehr klaren elektrosynthetischen Prozesses finden lassen? Zwar spricht Versuch VII gegen die Annahme eines Einflusses von höherer Stromstärke und Temperatur auf eine geringere Bildung von Sebacinsäureester, so dass wir annehmen müssen, dass erst eine Stromstärke von 4 Ampère an ungünstig auf die Sebacinsäureesterbildung wirke. Das wurde in einem Falle der früheren Versuche beobachtet, und zugleich findet sich darin eine Erklärung dafür, warum Crum Brown und Walker keinen Sebacinsäureester im Adipinsäureester fanden, oder denselben übersahen. Sie arbeiteten mit 4—5 Ampère.

Der Uebersicht wegen mögen nun die Versuche in Tabellenform zusammengestellt folgen:

	1	2	3	4	5	6	7
I.	unverdünnt	8	0,5	20°	24 St.	18 gr	1,13:1
II.	do.	8	0,5	20—70°	12 St.	14 gr	1,44:1
III.	do.	16	2	70°	9 St.	20,5 gr	1,41:1
IV.	do.	16	2,5	20°	8 St.	20 gr	1,44:1
V.	mit 50 ccm H_2O verd.	16	2,5	20°	8 St.	14 gr	1,86:1
VI.	mit 100 ccm H_2O verd.	16	2,5	25°	7 St.	10 gr	1,54:1
VII.	unverdünnt	16	3,0	70°	7½ St.	16 gr	1:1,13
VIII.	do.	16	4,0—5,0	60°	10 St.	12 gr	2,33:1

1. 120 ccm Lösung spezifisches Gewicht 1,175.
2. Volt.
3. Ampère.
4. Temperatur.
5. Dauer der Elektrolyse.
6. Ausbeute.
7. Verhältnis von Adipinsäure- zu Sebacinsäureester.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, hatte sich in den meisten Fällen fast ebensoviel Sebacinsäureester gebildet wie Adipinsäureester und hatten weder Stromstärke, noch Temperatur, noch Trennung der Elektroden durch ein Diaphragma wesentlichen Einfluss auf das Mengenverhältnis beider Ester, eine Ausnahme machen Ver-

such VII und VIII. In ersterem Falle war mehr Sebacinsäureester entstanden, in letzterem hatte sich in weitaus grösserer Menge Adipinsäureester gebildet. Dafür war aber die Ausbeute an der gesamten Menge eine relativ geringere. Am günstigsten stellen sich die Resultate der Versuche I, III, IV.

Während der Elektrolyse machten sich, wie schon erwähnt, flüchtige, scharf riechende Produkte aufdringlich bemerkbar. Da diesesmal mit grösseren Portionen gearbeitet wurde, schien ein Versuch, diese flüchtigen Stoffe aufzufangen lohnend. Die Apparate wurden mit durch Kältemischungen gekühlten Kugelröhren versehen. In der ersten Vorlage sammelte sich eine wasserklare Flüssigkeit an, welche einen intensiven, an Tetramethylen erinnernden Geruch besass, in der 2ten mit Brom beschickten Vorlage liess sich Aethylen nachweisen und in einer 3ten Vorlage wurde die Bildung von Calciumkarbonat konstatiert. Der sonst im Arbeitsraum herrschende Geruch war nun verschwunden. Seine Erreger mussten also in den Vorlagen vorhanden sein. Der Inhalt der ersten Vorlage, welcher allein noch in Betracht kam, wurde der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Er gieng zwischen 75—80° über und behielt seinen intensiven Geruch. Eine Elementaranalyse stellte jedoch nur Aethylalkohol fest. Allerdings machten sich in den gefundenen Zahlen kleine Differenzen bemerkbar.

Die Flüssigkeit wurde nun vorsichtig mit Wasser versetzt. Sie trübte sich und nach einiger Zeit schieden sich auf der Oberfläche kleine Tröpfchen ab, welche zu einer deutlichen Schicht zusammenflossen, doch war diese so gering, dass auf eine weitere Untersuchung Verzicht geleistet werden musste.

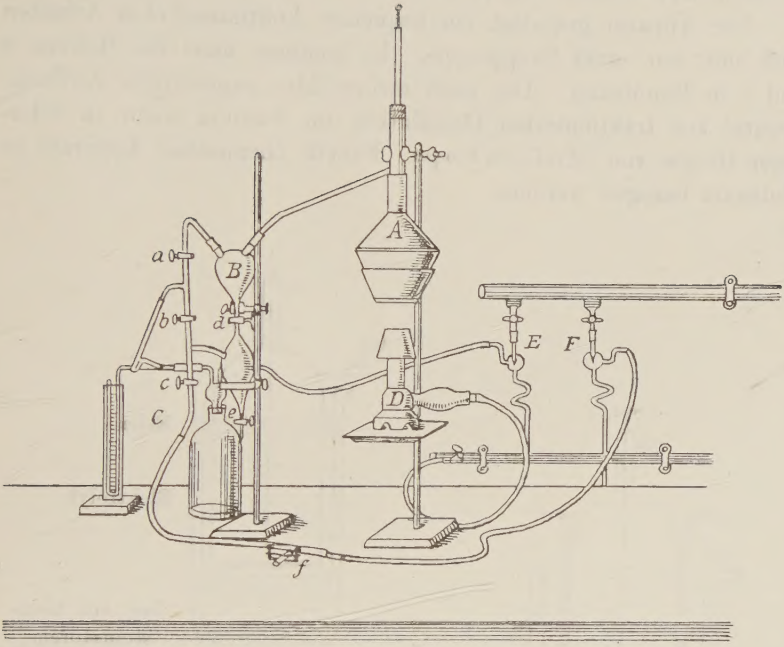
Ob hier ein Polymethylen vorlag?

Das Resultat vorstehender Arbeit ist also, dass bei der Elektrolyse der Aethylalkalisalze der Bernsteinsäure neben Adipinsäureester auch Sebacinsäureester in grösserer Menge entsteht, und nicht nur ersterer, wie Crum Brown und Walker angeben.

Verzeichnis der in dieser Arbeit angeführten Litteratur:

Ann. der Chem. und Pharm.	28, 257.
	35, 87.
	37, 299.
	51, 213.
	43, 356—358.
	43, 335—349.
	42, 252.
	43, 349.
	39, 166—168.
	59, 41—57.
	70, 121.
	95, 242.
	122, 101.
Ann. de Chim. et Phys.	66, 154.
	III. Sér. T. XV. 236—249.
	III. Sér. T. XVI. p. 84—85.
Centralblatt.	1858, 248.
	1842, 632.
	1858, 784.
J. de Pharm.	1843, 205.
J. pr. Chem.	(I)60, 181.
Chem. Gaz.	1858, p. 301—303.
Berl. Ber.	XVII. 2212.
	XXIII. Ref. 404.
	XXIV. 979.
	XXI. 2265.
	1890. 3757.

Eberle, Inauguraldissertation Bern. 1893.

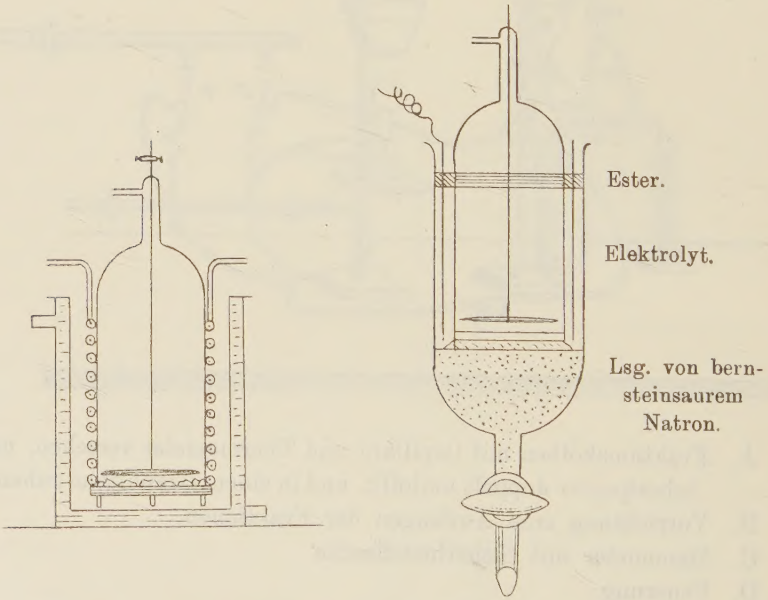


A. Fraktionskolben mit Capillare und Thermometer versehen, mit Asbestpapier doppelt umhüllt, und in einem Graphitbad ruhend.
B. Vorrichtung zum Auffangen der Fraktionen.
C. Manometer mit Sicherheitsflasche.
D. Feuerung.
E und F Saugpumpen.
a. b. c. d. e. verschiedene Hahnen.
f. T-Rohr mit Quetschhahnen.

Angenommen, die Luftpumpen seien in Gang gesetzt. Quetschhahn f und Glashahn e seien geschlossen. Die Glashahnen a b c d geöffnet. Nachdem das Vacuum hergestellt worden ist, wird die erste Fraktion in der untern Kugel des Apparates B aufgefangen. Die Glashahnen d und b werden geschlossen. Man öffnet nun vor-

sichtig Quetschhahn F lässt Luft zutreten und bei e die aufgefangene Fraktion in ein untergestelltes Gefäss auslaufen, schliesst dann f und e stellt das Vacuum wieder her, und lässt nun die zweite Fraktion, die sich unterdessen in der oberen Kugel gesammelt hat, in die untere fliessen und so fort.

Der Apparat gestattet ein bequemes kontinuierliches Arbeiten auch mit nur einer Saugpumpe. Es kommen dann die Hahnen a und c in Benützung. Der nach meiner Idee angefertigte Auffangapparat zur fraktionierten Destillation im Vacuum kann in beliebiger Grösse von Mollenkopf, Fabrik chemischer Apparate in Stuttgart bezogen werden.



Apparate zur Elektrosynthese.